Obtención de almidón acetilado de plátano con alto grado de sustitución

Denisse Guerra Della Valle, Mayra Rivas González, Rosalía América González-Soto, Javier Solorza Feria y Luís Arturo Bello-Pérez. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos CeProBi-IPN. Carr. Yautepec-Jojutla Km. 8.5, Col. San Isidro, C.P. 62730 Yautepec, Mor. Méx. Fax: (735) 3 94 18 96, Email: labellop@ipn.mx

Resumen

Se obtuvieron almidones acetilados de plátano y maíz con alto grado de sustitución (GS) haciendo reaccionar el almidón con anhídrido acético y NaOH como catalizador. Los valores de grupos acetilos para maíz fue de 44.9% y para plátano de 41.1%, lo cual equivale a un GS de 3 y 2.6, respectivamente. En la eficiencia de la reacción de acetilación se obtuvieron valores cercanos al 50%. La diferencia encontrada en la acetilación de ambos almidones pudiera estar relacionado con la composición química, el tamaño del gránulo, el contenido de amilosa, el arreglo cristalino y la estructura de la amilopectina.

Abstract

Acetylated starches with high degree of substitution (DS) from banana and maize were obtained by reacting with acetic anhydride and NaOH as the catalyst. The acetyl groups values for maize starch was 44.9% and for banana starch 41.1%, this is equivalent to DS of 3 and 2.6, respectively. Reaction efficiency (RE) value in both starches was approximately 50%. The differences between both starches during the acetylation process might be due to the chemical composition, granule size, amylose content, crystalline arrangement and amylopectin structure.

Introducción

El almidón se sintetiza en plantas como polisacárido de almacenamiento, se obtiene de diferentes fuentes principalmente cereales, leguminosas, tubérculos y en recientes investigaciones de frutos que aún no llegan a la maduración. Una de las fuentes más utilizadas para la obtención de almidón es el maíz ya que este cereal presenta un alto contenido de este polisacárido, debido a la amplia utilización el maíz, y al déficit de este grano en nuestro país, en la actualidad se buscan fuentes alternativas para la obtención de almidón. Zhang et al. (2005) señalan a diferentes especies de plátano como una buena materia prima para la obtención de harina o almidón, ya que éste polisacárido es el principal componente del plátano antes de llegar a su maduración del 70 – 80% en base seca, similar al contenido de almidón en maíz y papa que en la actualidad son las fuentes más utilizadas para la obtención de este polisacárido (Champion, 1978).

El almidón en estado nativo es ampliamente utilizado en el sector industrial, como excipiente en tabletas, agente de relleno, floculante y adhesivo; como materia prima presenta buenas propiedades funcionales sin embargo los almidones nativos no resisten los esfuerzos de corte, temperatura y pH's extremos; lo que puede solucionarse modificando el almidón. El tipo más común de modificación del almidón es el tratamiento con pequeñas cantidades de reactivos químicos, debido a su alta eficiencia y a que brinda la posibilidad de controlar parámetros que influyen en las propiedades del material. Una de las modificaciones químicas de mayor utilización es la acetilación, debido a que aumenta la estabilidad de las pastas que se forman con el almidón acetilado.

Los almidones acetilados con bajo GS son comúnmente utilizados en la industria de alimentos ya que les imparte consistencia, textura y estabilidad; y los almidones con alto GS han sido utilizados como termoplásticos, sustitutos de acetato de celulosa (de Graaf et al. 1995, Xu et al. 2004, Saartrat et al. 2005).

El objetivo de este trabajo fue obtener almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L.) modificado por acetilación con alto grado de sustitución y comparar los rendimientos obtenidos con el almidón de maíz (*Zea mays*) acetilado con alto grado de sustitución.

Materiales y Métodos

Se utilizó almidón de maíz comercial donado por Corn Products International y el almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L) se aisló a nivel planta piloto siguiendo la metodología propuesta por Flores-Gorosquera et al. (2004), utilizando plátanos en estado verde fisiológico, adquiridos en la central de abastos de Cuautla, Morelos, México.

Análisis Químico Proximal.

En los almidones nativos se evaluó el porcentaje de humedad (44-16), proteínas (46-13), cenizas (08-01) y lípidos (30-25) según la metodología de la Asociación Americana de Química de Cereales (AACC, 2000).

Acetilación del almidón.

La modificación por acetilación de los almidones se realizó siguiendo la metodología de Mark y Mehltretter (1972) con algunas modificaciones; el almidón de ambas fuentes se mezcla con 120 mL de anhídrido acético (Reasol, ^{MR}) dentro de un matraz de reacción con 2 bocas agitando a 200 rpm con un mezclador (Ika-Werke, Cincinnati, Oh.), después de homogenizar por 5 min, se añadieron 0.15 g de NaOH al 50% por gramo de almidón. La temperatura se incrementó a 123° C, aproximadamente en 15 min, al llegar a esta

temperatura se contabilizó el tiempo de reacción (5 h). Al finalizar el tiempo establecido, se retira la reacción del calor para disminuir la temperatura a 70° C y el almidón se recuperó mediante la suspensión del almidón en 100 mL de alcohol etílico 96°, se centrifugó lavando el residuo con alcohol y posteriormente con agua hasta eliminar el anhídrido. Después de los lavados la pasta de almidón que se obtuvo se secó en la estufa a una temperatura de 50° C durante 24 h.

Determinación del % de grupos acetilos (CH_3-C=O) (Wuzburg, 1964).

La medida del contenido de acetilo se basa en la titulación de los residuos acetilo después de someter la muestra a un tratamiento alcalino. Se pesó 1 g de almidón acetilado (base seca) en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se añadieron 50 mL de solución de etanol al 75%, tapando ligeramente el frasco se colocó en baño de agua a 50° C con agitación por 30 min. Se dejó enfriar y se le adicionaron 40 mL de KOH 0.5 N y unas gotas de fenolftaleína mientras se agitaba. Se tapó el frasco y se dejó por 72 h con agitación eventual. Transcurridas las 72 h, la muestra saponificada se tituló con HCl 0.5 N usando fenolftaleína como indicador se dejó reposar por 2 h luego de lo cual se tituló el álcali adicional que pudo haber lixiviado de la muestra. El mismo procedimiento se realizó en el almidón nativo para utilizarlo como referencia. El porcentaje de grupos CH_3-C=O se calculó con la siguiente fórmula:

$$\textbf{\% de Acetilo} = \frac{\textbf{(mL blanco) – (mL de muestra) x N del HCl x 0.043}}{\textbf{g de muestra (base seca)}} \textbf{ x 100}$$

donde: 0.043 = miliequivalentes del grupo CH^3-C=O

Determinación del grado de sustitución (GS) y de la eficiencia (E) de la reacción de acetilación (Wuzburg,1964).

Posteriormente se determinó el GS en el almidón acetilado que equivale al número promedio de grupos OH que se reemplazaron por grupos CH_3-C=O en la UAG y se calcula con la siguiente fórmula:

$$\textbf{GS} = \frac{\textbf{162 x \% Acetil}}{\textbf{4300 – (42 x \% Acetil)}}$$

donde: 162 = Peso molecular de la UAG

4300 = 100 x peso molecular del grupo CH_3-C=O

42 = (Peso molecular del grupo CH_3-C=O) – 1

Con los gramos de anhídrido acético utilizados por cada 100 g de almidón en la reacción se calculó el porcentaje de acetilo teórico

$$\% \text{ de Acetilo teórico} = \frac{\text{g anhídrido } (0.4215)}{100 + \text{g de muestra } (0.4215)} \times 100$$

donde:

$$0.4215 = \frac{\text{peso molecular del grupo } CH_3\text{-}C{=}O}{\text{peso molecular del anhídrido acético}} = \frac{43}{102}$$

La eficiencia de la reacción se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\% \text{ Acetilo real}}{\% \text{ Acetilo teórico}} \times 100$$

Análisis estadístico.

Se realizó un análisis de comparación de medias aplicando la prueba de t de student, con un nivel de significancia del 95% ($\alpha = 0.05$) en el programa estadístico Sigma-stat, (Fox y col., 1995), en caso de haber diferencias significativas entre las medias se aplicó un método de comparación múltiple de Tukey al mismo nivel de significancia (Walpole y col., 1991).

Resultados y discusión

Tabla 1. Análisis químico proximal de los almidones nativos de maíz y plátano.

	% Humedad [a]	% Lípidos [a]	% Cenizas [a]	% Proteína [a,b]
Maíz	**9.8 ± 0.05** [A]	**0.19 ± 0.03** [C]	**0.12 ± 0.14** [D]	**0.35 ± 0.04** [E]
Plátano	**5.45 ± 0.2** [B]	**0.18 ± 0.06** [C]	**0.31 ± 0.03** [D]	**1.69 ± 0.12** [F]

a = Media de 3 repeticiones ± desviación estándar, en base seca. b = N x 6.25

Valores con letras mayúsculas iguales en la misma columna, no presentan diferencias significativas (P<0.05)

En la extracción del almidón se obtuvo un rendimiento del 59.15%, con 83.10% de pureza; estos valores son menores a los obtenidos por Bello-Pérez et al. (1998) y Whistler (1998), esto se atribuye al estado de madurez del fruto al realizar la obtención del almidón. En el análisis químico proximal de las muestras se observan diferencias significativas principalmente en el contenido de proteínas y cenizas de los almidones

(Tabla 1), estas diferencias se deben a la fuente del almidón ya que debido a su composición inicial y al tipo de extracción se espera que éstas existan.

La eficiencia de la reacción de acetilación para almidón de maíz fue de 57% y 52% para almidón de plátano (figura 1). Estos datos son similares a los que obtuvieron Xu et al. (2004) a la mismas condiciones de reacción.

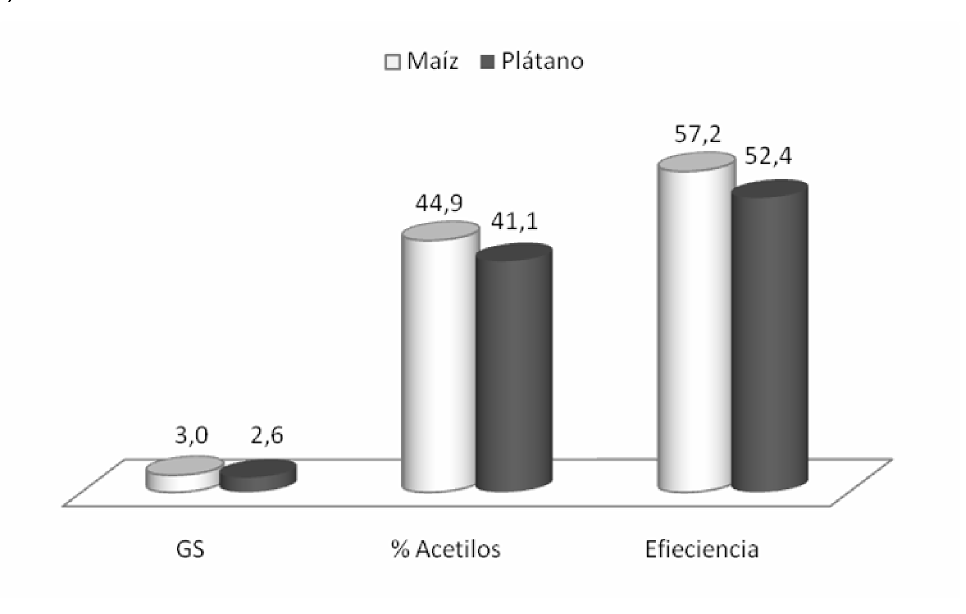


Figura 1. Parámetros resultantes de la acetilación de almidón de maíz y plátano.

El porcentaje de grupos acetilos que se obtuvo fue de 44.9 en almidón de maíz y 41.1 en almidón de plátano, ésto equivale a grados de sustitución (GS) de 3 y 2.6 respectivamente. Los valores obtenidos para el almidón de maíz son similares a los reportados por otros autores (Mark y Mehltretter 1972; Khalil et al. 1995; Xu et al. 2004), sin embargo en el caso del almidón de plátano, no se llegó al GS máximo, esto se puede atribuir a diferentes factores, como la pureza del almidón, ya que durante el proceso de obtención del almidón nativo de plátano, quedan residuos de algunas impurezas (Flores-Gorosquera et al. 2004) que pueden impedir la difusión y adsorción de los grupos acetilos en la molécula de almidón (Xu et al. 2004). Existen otros factores como el tamaño del gránulo; en el caso del almidón de plátano es ovalado y a largado de 8 – 50 μm (Bello-Pérez et al. 2000 y Millan-Testa et al. 2005) a diferencia del granulo de almidón de maíz que es esférico y de 3 – 20 μm, ya que según lo reportado por Chen et al. (2005) a mayor tamaño del granulo se disminuye el GS del almidón acetilado y señala que tanto el contenido de amilosa/amilopectina como la estructura y la cristalinidad del almidón juegan un papel importante en la acetilación de los almidones, ya que el anhídrido acético comienza a reaccionar por la parte externa del granulo, introduciendo los grupos acetilos principalmente en la amilopectina y ya que se ha reportado que el almidón de plátano

tiene menor cantidad de amilopectina (Bello-Pérez et al. 2000; Agama-Acevedo et al. 2005; Millan-Testa et al 2005), este podría ser uno de los motivos por el cual el almidón de maíz tenga un GS mayor que el almidón de plátano en las mismas condiciones de modificación.

Los valores obtenidos de % de Acetilos y GS muestran que el almidón de maíz se acetila en mayor proporción que el almidón de plátano y que para llegar a un GS máximo en almidón de plátano se requiere de mayor tiempo de reacción o una mayor concentración de anhídrido acético debido a las diferencias que existen entre ambos almidones.

Bibliografía

AACC, 2000. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemist, 10th ed., St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists. Vol. 11.

Agama-Acevedo E., Ottenhof M. A., Farhat I. A., Paredes-López O., Ortíz-Cereceres J. y Bello-Pérez L. A. (2005). Aislamiento y caracterización del almidón de maíces pigmentados. Agrociencia 39: 419-429.

Bello-Perez L. A., Pano de Leon Y., Agama-Acevedo E., y Paredes-Lopez O. 1998. Isolation and partial characterization of amaranth and banana starches. Starch/Staerke, 50, 409–413.

Bello-Perez L. A., Agama-Acevedo E., Sáyago-Ayerdi S. G., Moreno-Damian E. y Figueroa J. D. C. 2000. Some structural, physicochemical and functional studies of banana starches isolated from two varieties growing in Guerrero, México. Starch/Staerke, 52, 68–73.

Champion J. 1978. El Plátano. Técnicas Agrícolas y Producciones Tropicales. Ed. Blume, Barcelona – España.

Chen Z., Huang J., Suurs P., Schols H. A., Voragen A. G. J.2005. Granule size affects the acetyl substitution on amylopectin populations in potato and sweet potato starches. Carbohydrate Polymers 62:333–337

De Graaf R. A., Broekroelofs G. A., Janssen L. P. B. M. y Beenackers A. A. C. M. 1995. The kinetics of the acetylation of gelatinised potato starch. Carbohydrate Polymers. 28:137-144.

Flores-Gorosquera E., García-Suárez F., Flores-Huicochea E., Núñez-Santiago M. C., González-Soto R. A. y Bello-Pérez L. A. 2004. Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (Musa paradisiaca). Estudio en planta piloto. Acta Científica Venezolana 55:86-90.

Fox E., Shotton K. y Urlich C. 1995. Sigma Stat: Manual de Usuario, Versión 2.1 para Windows 95, NT y 3.1. Ed. Sandel Co., USA. pp. 36-40.

Khalil M. I., Hashem A., and Hebeish A. 1995. Preparation and characterization of starch acetate. Starch 47:394-398.

Mark A. M. y Mehltretter C. L. 1972. Facile preparation of starch triacetates. Starch/Staerke, 24:73-76.

Millan-Testa C. E., Méndez-Montealvo M. G., Ottenhof M.-A., Farhat I. A. y Bello-Pérez L. A. 2005. Determination of the molecular and structural characteristics of Okenia, Mango, and Banana starches. J. Agric. Food Chem. 53:495-501

Saartrat S., Puttanlek C., Rungsardthong V. y Uttapap D. 2005. Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. Carbohydrate Polymers 61:211-221.

Walpole E. R., Myes H. R. and Myes L. S. 1991. Probabilidad y Estadística para Ingenieros. Ed. Prentice - Hall Hispanoamericana. S. A. Mexico. pp. 688-699.

Whistler R. L. 1998. Banana starch production. US Patent 5797985, 2 p.

Wurzburg O. B. 1964. Acetylation. In: Methods in Carbohydrate Chemistry. Whistler, Smith and Wolfrom (Eds.) Academic Press. USA. Vol. IV pp 240.

Xu Y., Miladinov V. y Hanna M. A. 2004. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. Cereal Chemistry. 81:735-740.

Zhang P., Whistler R. L., BeMiller J. N., Hamaker B. R. 2005. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility, review. Carbohydrate Polymers. 59:443-458.